

Beiträge zur Kenntniss des Lecithins.

Von

Eugen Gilson aus Bette St.-Pierre (Belgien).

(Der Redaction zugegangen am 30. Mai 1868.)

Das Lecithin, dessen Molekül Fettsäure, Phosphorsäure und Neurin enthält, ist einer der interessantesten in's Gebiet der physiologischen Chemie gehörenden Körper; ohne Zweifel kommt ihm eine der wichtigsten Rollen in der Chemie des Lebens zu, aber trotz der grossen ihm zukommenden physiologischen Bedeutung ist seine molekulare Constitution noch durchaus nicht nach allen Richtungen sicher festgestellt, was zweifelsohne den besonderen Schwierigkeiten der Untersuchung zuzuschreiben ist. Zur Zeit haben zwei Ansichten Geltung, die von Diakonow¹⁾ und die von Strecker²⁾.

Diakonow behauptet, dass das Lecithin eine salzartige Verbindung sei und dass darin die Distearinglycerinphosphorsäure mit dem Neurin, welches die Rolle der Base vertritt, verbunden sei. Er kommt zu diesem Schluss, weil erstens das Lecithin durch Behandlung mit Barytwasser zersetzt und in freies Neurin, glycerinphosphorsaures und stearinsaures Barium gespalten würde; zweitens beim Behandeln einer ätherischen Lecithinlösung mit verdünnter Schwefelsäure in wässriger Lösung Neurinsulfat, in ätherischer dagegen Di-

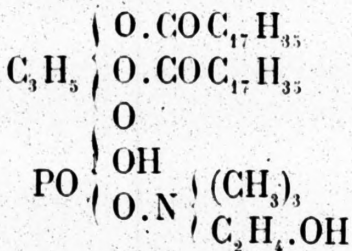
1) Centralblatt für d. medic. Wissenschaften, 1868.

2) Annal. d. Chem. u. Pharm., 1868.

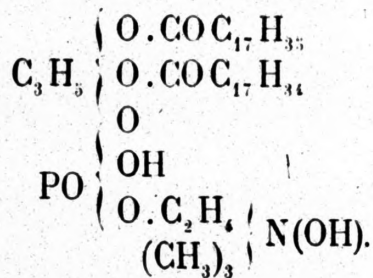
stearinglycerinphosphorsäure, deren Kalisalz krystallisirt und unlöslich in Alkohol ist, erhalten würden.

Nach Strecker ist das Lecithin im Gegentheil als eine ätherartige Verbindung anzusehen; das Neurin ist mit der Distearinglycerinphosphorsäure durch das Sauerstoffatom der Hydroxylgruppe verbunden. Strecker folgert dies aus der Reaction mit Platinchlorid, das, zu einer alkoholischen Lecithinlösung hinzugefügt, einen in Alkohol unlöslichen, in Aether und Chloroform leicht löslichen Niederschlag, welcher seiner Ansicht nach 2 Moleküle HCl Lecithin und 1 Molekül Platinchlorid enthält, hervorruft; das Lecithin verhält sich also wie eine Base. Wäre dasselbe eine salzartige Verbindung, so müsste man bei dieser Reaction Neurinplatinchlorid, unlöslich in Alkohol, Aether und Chloroform, erhalten. Die folgenden Formeln mögen die Ansichten beider Forscher veranschaulichen:

Nach Diakonow:



Nach Strecker:



Es werfen sich sonach die Fragen auf: Ist das Lecithin als salzartige Verbindung aufzufassen, spielt das Neurin darin die Rolle einer Base, wie Diakonow meinte, oder aber ist es eine ätherartige Verbindung, vertritt das Neurin in derselben die Stelle des Alkohols, wie Strecker annahm?

Neuerdings hat Hundeshagen nachzuweisen versucht, dass das Lecithin keine salzartige Verbindung sei; er hat das Neurinsalz der Distearinglycerinphosphorsäure synthetisch dargestellt und gefunden, dass dieser Körper zwar dieselbe procentische Zusammensetzung, aber keineswegs die Eigenschaften des Lecithins besitzt; also nicht als solches anzusehen ist. Es war daher von Interesse, eine andere Synthese des Lecithins durch Einwirkenlassen von Aethylenoxyd und Trimethyl-

amin auf die durch Zersetzung des Lecithins zu erhaltende Distearinglycerinphosphorsäure zu versuchen. Es handelte sich dieserhalb zunächst darum, letztere Säure darzustellen. Zu dem Zwecke versuchte ich dieselbe durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf eine ätherische Lecithinlösung zu erhalten. Da bei diesem Verfahren indessen nur sehr geringe Mengen Distearinglycerinphosphorsäure erhalten wurden, dachte ich dieselbe durch Zersetzung des Lecithins mittelst verdünnter Alkalien zu bekommen; allein ich machte die Erfahrung, dass so überhaupt nicht einmal Spuren der gewünschten Säure zu erlangen sind. Aus diesen Gründen musste ich von der in Aussicht genommenen Synthese abstehen.

Die folgenden Untersuchungen, welche sich auf die Einwirkung der Schwefelsäure und der Alkalien auf das Lecithin erstrecken, sollen den Beweis dafür liefern, dass das Lecithin keine salzartige Verbindung ist. Bevor ich jedoch das Resultat meiner Untersuchungen mittheile, will ich über die zur Darstellung des Lecithins eingeschlagenen Methoden berichten.

Darstellung des Lecithins.

Man schüttelt Eigelb gehörig mit Aether, lässt das Gemenge einige Stunden lang stehen und sich absetzen. Die ätherische stark gelb gefärbte Lösung giesst man alsdann ab. Der in Aether nicht gelöste Rückstand wird wiederum mit Aether behandelt und diese Manipulation so lange wiederholt, bis der Aether nur noch sehr schwach gelblich gefärbt ist. Der so erhaltene Rückstand wird mit absolutem Alkohol bei 50—60° digerirt, nun schnell filtrirt und die filtrirte Flüssigkeit möglichst rasch zur Syrupconsistenz eingedampft. Der eingedampfte Rückstand wird mit Aether aufgenommen, decantirt, filtrirt und der Aether von dem auf dem Filter gebliebenen Rückstande abgedampft. Der letztere wird wieder in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst; man filtrirt und bringt die alkoholische Flüssigkeit in eine Kältemischung (—5 bis —15°). Das Lecithin setzt sich nach einiger Zeit am Boden des Gefässes ab; es wird durch Fil-

tration von der Flüssigkeit getrennt und unter der Luftpumpe getrocknet.

Dies ist mit geringer Abweichung das von Diakonow angewandte Verfahren.

Da aber das Lecithin in Aether löslich ist, so ist es begreiflich, dass man bei Befolgung dieser Methode beträchtlichen Substanzverlust erleidet; zumal, wenn man berücksichtigt, dass, um eine farblose ätherische Lösung zu erhalten (ganz farblos erhält man sie nie), die Eidotter mit sehr grossen Aethermassen behandelt werden müssen. Um diese Verluste und die Umständlichkeit des Verfahrens zu vermeiden, habe ich eine Darstellungsweise angewandt, welche es gestattet, eine grosse Menge Lecithin aus dem Eindampfungsrückstande der ätherischen Lösung zu extrahiren, und daher viel vortheilhafter ist.

Der ätherische Auszug der Eidotter wird durch Destillation völlig vom Aether getrennt, darauf in Petroläther gelöst und nun filtrirt. Das in einen Scheidetrichter gebrachte Filtrat wird mit 75% Alkohol gehörig geschüttelt, worauf man absetzen lässt. Nachdem die Flüssigkeiten sich völlig getrennt haben, zieht man den alkoholischen Theil ab. Die petrolätherische Lösung wird zu wiederholten Malen mit 75% Alkohol behandelt; die alkoholischen Auszüge werden vereinigt und, falls die so erhaltene Flüssigkeitsmenge nicht ganz klar ist, einige Zeit stehen gelassen. Man trennt alsdann die alkoholische Lösung von etwa noch anwesendem Petroläther und filtrirt; befreit sie durch Destillation vom Rest des letzteren und lässt sie mehrere Tage lang an einem kühlen Orte stehen. Am Boden des Gefässes scheidet sich alsdann ein Niederschlag aus, welcher neben wenig Lecithin fremde Substanzen, besonders Cholesterin, enthält. Durch Decantiren wird die alkoholische Lösung von diesen getrennt, dann filtrirt und durch Kochen mit Knochenkohle entfärbt. Nun wird möglichst schnell bei 50—60° eingedampft, bis Syrupconsistenz erreicht ist. Der syrupartige Eindampfungsrückstand wird mit Aether aufgenommen; man decantirt, filtrirt und dampft schliesslich wiederum ein. Das so erhaltene Lecithin

ist beinahe ganz rein; es enthält indessen noch Spuren von Cholesterin. Um es völlig zu reinigen, kann man es in möglichst wenig absolutem Alkohol lösen und in der Kälte bei -5 bis 15° ausfallen lassen.

Gang der Untersuchung der Zersetzungsproducte des Lecithins.

Durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf das Lecithin kann dasselbe in Neurin, Phosphorsäure, Glycerinphosphorsäure, Distearinglycerinphosphorsäure und Fettsäuren zerlegt werden. Im Folgenden werde ich den Gang der Untersuchung dieser Producte, welchen ich eingeschlagen habe, mittheilen. Eine in einen Scheidetrichter eingebrachte ätherische Lecithinlösung wird längere Zeit mit verdünnter Schwefelsäure gehörig geschüttelt. Nach kurzem Stehenlassen haben sich die Flüssigkeiten gesondert. Es werden zwei Lösungen erhalten:

1. eine wässrige saure Lösung A,
2. eine ätherische Lösung B.

Untersuchung von A.

Zu der sauren Lösung A wird Barytwasser bis zur alkalischen Reaction hinzugefügt, der Ueberschuss des Baryts durch Kohlensäure entfernt und, nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade, filtrirt.

Man erhält so:

1. eine neutrale Flüssigkeit a,
2. einen barythaltigen Niederschlag b.

Die neutrale Flüssigkeit a wird auf dem Wasserbade fast bis zur Trockne eingedampft und dann mit absolutem Alkohol extrahirt. Zu der abfiltrirten alkoholischen Flüssigkeit wird eine alkoholische Platinchloridlösung hinzugesetzt; man erhält sofort einen reichlichen Niederschlag von Neurinplatinchlorid, falls diese Base in der alkoholischen Lösung vorhanden ist. Es ist unnöthig, Salzsäure hinzuzufügen, da das Platinchlorid stets genug davon enthält.

Der in Alkohol unlösliche Theil des aus **a** erhaltenen Eindampfungsrückstandes wird wieder in Wasser gelöst, filtrirt, eingedampft und in einer Platinschaale mit Soda und Salpeter geglüht. Der Glührückstand wird in wenig Wasser gelöst, mit Salpetersäure versetzt und zu der wiederum filtrirten Flüssigkeit ein Ueberschuss von molybdänsaurer Ammonlösung hinzugefügt. Falls Phosphat vorhanden, stellt sich nach Erwärmen auf etwa 50—60° der charakteristische gelbe Niederschlag ein. Hat man auf diese Weise Phosphorsäure gefunden, so ist damit nachgewiesen, dass die wässrige saure Lösung **A** Glycerinphosphorsäure enthält, deren Bariumsalz, löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol, durch Schmelzen mit Soda und Salpeter in Alkaliphosphat übergeführt worden ist.

Der Barytniederschlag **b** wird, nach gehörigem Auswaschen, mit verdünnter Salpetersäure behandelt, filtrirt und wieder ausgewaschen. Die filtrirte Flüssigkeit wird auf dem Wasserbade bis auf ein sehr kleines Volumen eingengt; darauf in die Kälte gebracht, in Folge dessen der grösste Theil des Baryumnitrats auskrystallisirt; und nun filtrirt. Nachdem mit wenig kaltem Wasser nachgewaschen worden ist, versetzt man das Filtrat mit Molybdänsäurelösung. Erhält man wiederum den charakteristischen gelben Niederschlag, so ist damit der Beweis erbracht, dass durch Einwirken verdünnter Schwefelsäure auf das Lecithin sich freie Phosphorsäure gebildet hatte. Diese Phosphorsäure, anfänglich gelöst in der schwach sauren Flüssigkeit **A**, ist als unlösliches Barytsalz aus **A** erhalten worden durch Zusatz von überschüssigem Barytwasser. Der entstandene phosphorsaure Baryt ist durch die Salpetersäure wieder zersetzt worden.

Untersuchung von **B**.

Die ätherische Lösung **B** wird durch Destillation vom Aether befreit; der Rückstand mit Barytwasser versetzt und eine Stunde lang erwärmt. Der überschüssige Baryt wird durch Kohlensäure entfernt; es wird filtrirt und ausgewaschen.

Man erhält so:

1. eine neutrale wässrige Flüssigkeit **a'**,
2. einen Barytniederschlag **b'**.

Die wässrige Flüssigkeit a' wird auf dem Wasserbade fast bis zur Trockne eingedampft und dann mit Alkohol ausgezogen. Diese alkoholische Lösung wird nach dem Filtriren mit alkoholischem Platinchlorid versetzt, um so etwa vorhandenes Neurin nachzuweisen. Der in Alkohol unlösliche Eindampfungsrückstand der Flüssigkeit a' wird wieder mit Wasser aufgenommen, und weiter behandelt, wie es oben für a angegeben. Der gelbe Niederschlag, den man so eventuell erhält, würde ein Beweis dafür sein, dass B entweder noch nicht zersetztes Lecithin einschloss oder aber Distearinglycerinphosphorsäure.

Der Barytniederschlag b' wird mit verdünnter Salpetersäure versetzt, auf ein Filter gebracht, gewaschen und weiter behandelt, wie oben angegeben. Man weist so etwa vorhandene freie Phosphorsäure nach.

Der Theil des Niederschlages b', welcher sich in der verdünnten Salpetersäure nicht gelöst hat, wird tüchtig mit destillirtem Wasser gewaschen und dann getrocknet. Durch Schütteln mit Aether, Decantiren, Filtriren und schliessliches Eindampfen werden vorhandene freie Fettsäuren erhalten.

Einwirkung der Schwefelsäure.

Eine in einen Scheidetrichter gebrachte ätherische Lecithinlösung wird gehörig mit Schwefelsäure geschüttelt (die Zeit, während welcher ich die Säure auf diese Weise einwirken liess, variierte ebenso wie der Grad der Concentration bei jeder Operation). Man lässt darauf die Flüssigkeiten sich absetzen und, wenn die Trennung in zwei Schichten sich vollzogen hat, den unteren sauren Theil ablaufen, worin man das Neurin, die Glycerinphosphorsäure und Phosphorsäure aufzusuchen hat.

Die ätherische Lösung behandelt man von Neuem mit Schwefelsäure von derselben Concentration und setzt dies Verfahren fort, bis kein Neurin mehr gebunden wird. Alsdann wird die ätherische Lösung, wie oben für B angegeben.

behandelt; man sucht darin nach Neurin, Phosphorsäure, Glycerinphosphorsäure und Fettsäuren.

Das Ausfällen des Neurins durch Platinchlorid ist am zweckmässigsten in gleich grossen Gefässen vorzunehmen, da es so ermöglicht wird, eine volumetrische Schätzung der jedes Mal erhaltenen Menge vorzunehmen. An eine genaue Bestimmung mittelst Wägung ist nicht zu denken, weil dazu die erhaltenen Mengen meistens viel zu gering sind. Dasselbe gilt auch bezüglich des durch Molybdänsäurelösung erhaltenen gelben Niederschlages. Anfangs wandte ich eine sehr verdünnte Schwefelsäure (zu $\frac{1}{2}\%$) an, da ich befürchtete, bei Anwendung stärkerer Säure das Lecithin vollständig zu zerstören; allein ich überzeugte mich bald, dass eine $\frac{1}{2}$ procentige Säure auf das Lecithin nur äusserst langsam einwirkt und die saure Lösung selbst nach mehreren Tagen nur sehr wenig Neurin enthielt. Nach und nach wandte ich zu meinen Versuchen stärker saure Lösungen, 1-, 2-, 5-, 10procentig, an. Da die Einwirkung einer 10procentigen Lösung, obwohl noch langsam, doch erfolgreicher war, wählte ich eine solche, um den Verlauf der Einwirkung derselben auf das Lecithin zu studiren. Ich will noch bemerken, dass ich mit 20-, 30-, 50procentiger Säure keine an sich erheblich besseren Resultate erzielte.

Zehnprocentige Schwefelsäure.

Eine wässrige 10procentige Schwefelsäure wurde anhaltend und tüchtig mit einer ätherischen Lecithinlösung geschüttelt und sodann etwa 12 Stunden stehen gelassen. Es ergab sich, dass erst sehr wenig Neurin und Phosphorsäure, von der Glycerinphosphorsäure aber nur Spuren in die saure Lösung übergegangen waren. Nach weiteren 24 Stunden, während derer häufig umgeschüttelt wurde, konnte eine Zunahme dieser Körper constatirt werden, welche sich bis zum 5. Tage steigerte; nach Verlauf dieser Zeit schien der bei Weitem grösste Theil des Lecithins durch die Schwefelsäure zersetzt zu sein.

Behufs einer völligen Erschöpfung wurde die Behandlung noch etwa vierzehn Tage lang fortgesetzt, bis schliesslich von

der sauren Flüssigkeit kein Neurin mehr, Glycerinphosphorsäure nur noch in Spuren aufgenommen wurde. In der ätherischen Lösung fand sich nach dem zwanzigsten Tage kein Neurin mehr vor, wohl aber eine grosse Menge Fettsäure, sehr wenig Glycerinphosphorsäure und Phosphorsäure.

Zwanzigprocentige Schwefelsäure.

Bei Anwendung einer 20procentigen Schwefelsäure geht die Einwirkung bedeutend schneller vor sich. Die verdünnte saure Lösung enthielt bereits nach einviertelstündigem Umschütteln Neurin und Phosphorsäure, wenn auch nur erst sehr wenig. Nach zwölfstündiger Einwirkung ist der Gehalt an Neurin und Phosphorsäure bereits weit beträchtlicher, wie der in derselben Zeit durch zehnprocentige Säure erzielte; er steigt bis zum zweiten Tage. Von nun an nimmt er wieder ab und am neunten Tage konnte in der wässrigen, sauren Lösung Neurin nicht mehr nachgewiesen werden. Die ätherische Flüssigkeit enthielt alsdann ebenfalls kein Neurin mehr, dagegen sehr viel Fettsäure, sehr wenig Glycerinphosphorsäure, aber keine Phosphorsäure.

Funfzigprocentige Schwefelsäure.

Die Einwirkung verlief in ähnlicher Weise, wie in den beiden vorhergehenden Fällen, nur bedeutend rascher. Schon nach etwa zwölf Stunden vermindert sich der Gehalt der sauren Flüssigkeit an Neurin fortwährend; nach vier Tagen war kein Neurin mehr aufzufinden. Die nach dem vierten Tage untersuchte ätherische Lösung enthielt die nämlichen Zersetzungsproducte, wie die der beiden vorerwähnten Versuche.

Die kleinen Mengen Glycerinphosphorsäure, welche stets in den ätherischen Lösungen gefunden werden, wenn diese auch kein Neurin mehr enthalten, finden sich darin nicht in freiem Zustande vor; sonst hätten sie in die wässrige Lösung übergehen müssen. Sie scheinen aus der Einwirkung des Baryts auf einen phosphorhaltigen Körper, wahrscheinlich Distearinglycerinphosphorsäure, herzurühren.

Um die gewonnenen Resultate zu bestätigen, habe ich den Gang der Untersuchung, wie folgt, modificirt:

Eine ätherische Lecithinlösung wird in einem Scheidetrichter mit zehnpromcentiger Schwefelsäure mehrere Tage (6) lang häufig geschüttelt; der saure Theil der Flüssigkeiten alsdann wie oben für A angegeben untersucht und darin viel Neurin, freie Phosphorsäure und sehr wenig Glycerinphosphorsäure gefunden.

Die ätherische Flüssigkeit wird durch Destillation vom Aether befreit, der Rückstand in heissem absoluten Alkohol gelöst, filtrirt und dann behufs der Neutralisation entweder mit einer alkoholischen Aetzkalklösung oder einer Kalicarbonatlösung versetzt. Man bringt hierauf das Gefäss in die Kälte. Nach etwa 24 Stunden trennt man die alkoholische Flüssigkeit von dem am Boden des Gefässes entstandenen Niederschlage; verdampft den Alkohol, fügt zum Rückstande Barytwasser, lässt etwa 1 Stunde aufkochen, kurz, man behandelt ihn, wie oben angegeben für die ätherische Lösung B auf Neurin, Phosphorsäure, Glycerinphosphorsäure und Fettsäure. Auf diese Weise konnte ich nachweisen, dass diese alkoholische Lösung noch viel Neurin, Glycerinphosphorsäure und Fettsäuren enthielt, was beweist, dass die ursprüngliche ätherische Flüssigkeit noch unzersetztes Lecithin enthielt.

Was den durch Abkühlen der alkoholischen Flüssigkeit entstandenen Niederschlag, welcher nach Diakonow aus distearinglycerinphosphorsaurem Kali besteht, betrifft, so habe ich darin, weil die erhaltene Menge zu gering war, weder den Phosphorgehalt, noch das Kali quantitativ bestimmen können. Dass der Niederschlag so sehr geringfügig war, glaube ich daraus erklären zu können, dass einerseits ein Theil des Lecithins noch unzersetzt geblieben, andererseits ein Theil unter Bildung freier Phosphorsäure völlig zerstört worden war. Ich habe mich daher darauf beschränken müssen, zu untersuchen, ob

1. der Niederschlag Phosphor enthielt,
2. ob derselbe aus phosphorsaurem oder glycerinphosphorsaurem Kali besteht.

Dieserhalb wurde ein Theil mit Soda und Salpeter in einer Platinschaale geschmolzen; die Schmelze in Wasser gelöst und in der Lösung mit molybdänsaurem Ammon der bekannte gelbe Niederschlag erhalten. Der Niederschlag enthält also Phosphor.

Eine weitere Portion desselben wurde mit Wasser ausgewaschen; die filtrirte wässrige Lösung eingedampft; der Rückstand wiederum mit Soda und Salpeter geschmolzen und in auch dieser Schmelze auf bekannte Weise ebenfalls Phosphor, wenn auch nur sehr wenig, nachgewiesen.

Der in Wasser unlösliche Theil des Niederschlages wurde in derselben Weise auf Phosphor geprüft und enthielt relativ viel dieses Elementes; so dass damit nachgewiesen ist, dass der in Alkohol unlösliche Niederschlag keineswegs ausschliesslich aus phosphorsaurem respective glycerinphosphorsaurem Kali besteht; sonst hätte der Phosphor nur in der wässrigen Lösung gefunden werden müssen. Wir haben es hier also mit einem phosphorhaltigen organischen Körper zu thun, welcher nicht aus Glycerinphosphorsäure, sondern höchst wahrscheinlich aus dem Kalisalz der Distearinglycerinphosphorsäure besteht.

Ich will hier noch anführen, dass, wenn bei den ersten Operationen nicht sehr sorgfältig neutralisirt und ein wenn auch nur geringer Ueberschuss von Alkali angewandt wird, beim Abkühlen der alkoholischen Lösung ein bedeutender Niederschlag entsteht, welcher ausser kleinen Mengen eines phosphorhaltigen Körpers grosse Quantitäten von Kalisalzen fetter Säuren enthält, Salzen, welche in absolutem Alkohol sehr schwer löslich sind.

Die angeführten Versuche haben demnach folgende Resultate ergeben:

1. Die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Lecithin geht erst nach und nach und sehr langsam von Statten.
2. Dieselbe nimmt zu mit der Concentration der Säure.
3. Durch Einwirkung der Schwefelsäure auf das Lecithin erhält man, neben kleinen Mengen der Glycerinphosphor-

säure und eines anderen phosphorhaltigen organischen Körpers (Distearinglycerinphosphorsäure?), verhältnissmässig beträchtliche Mengen freier Phosphorsäure.

Einwirkung der Basen.

Auch bei der Untersuchung über die Einwirkung der Alkalien auf das Lecithin habe ich mich einer ätherischen Lösung dieses Körpers bedient, weil man denselben so am leichtesten zu behandeln und seine Zersetzungsproducte zu studiren vermag.

Eine ätherische Lecithinlösung wurde im Scheidetrichter gehörig mit verdünnter Natronlauge geschüttelt; schon nach kurzer Zeit lassen sich die beiden Flüssigkeiten nicht mehr trennen. Um dies und ein Uebereinanderlagern zu erreichen, setzt man zweckmässig einige Tropfen Alkohol hinzu, wodurch nach längerer Zeit dasselbe bewirkt wird. Man erhält so:

1. eine wässrige alkalische Flüssigkeit I,
2. eine ätherische Flüssigkeit II.

Nachdem beide Flüssigkeiten sorgfältig getrennt worden sind, entfernt man den Ueberschuss des Alkalis in I durch Einleiten von Kohlensäure, setzt sodann zu der wässrigen Lösung eine solche von Baryumnitrat bis zur Entstehung eines Niederschlages, erwärmt, um die geringen Mengen Alkohol und Aether, welche etwa noch vorhanden sind, zu entfernen, und filtrirt.

Es resultiren:

1. eine neutrale wässrige Flüssigkeit α ,
2. ein barythaltiger Niederschlag β .

In der neutralen wässrigen Flüssigkeit α sucht man nach Neurin und Glycerinphosphorsäure, wie oben für α angegeben, während man in β die Phosphorsäure und Fettsäuren nachweisen kann.

Die ätherische alkalische Flüssigkeit II wird untersucht, wie oben für B angegeben.

Um mich zu überzeugen, dass die in der wässrigen Lösung gefundene Glycerinphosphorsäure nicht von der spä-

teren Zersetzung des distearinglycerinphosphorsäuren Alkalis herrührt, habe ich das Verfahren auf folgende Weise modificirt:

Nachdem die ätherische Lecithinlösung und die verdünnte Natronlauge umgeschüttelt worden waren, wurde sehr verdünnte Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaction hinzugefügt. Darauf liess ich kurze Zeit absetzen und erhielt so:

1. eine wässrige schwach saure Flüssigkeit α' ,
2. eine ätherische schwach saure Flüssigkeit β .

Diese beiden Flüssigkeiten werden nun untersucht, wie für A und B angegeben.

Es mögen nun die durch Befolgung beider eben beschriebenen Methoden erhaltenen Resultate, welche fast völlig übereinstimmen, folgen:

I. Alkalische Lösung.

| | Wässriger Theil: | Aetherischer Theil: |
|-------------------------------|--|--|
| 5% ₀ Natronlauge: | Neurin. Glycerinphosphorsäure. Fettsäuren (Salze). | Kein Neurin. Keine Glycerinphosphorsäure. Sehr wenig Fettsäuren. |
| 1% ₀ Natronlauge: | Neurin. Glycerinphosphorsäure. Fettsäuren (Salze). | Kein Neurin. Keine Glycerinphosphorsäure. Sehr wenig Fettsäuren. |
| 1% ₀₀ Natronlauge: | Neurin. Glycerinphosphorsäure. Fettsäuren. | Neurin. Keine Glycerinphosphorsäure. Fettsäuren. |

II. Schwach saure Lösung.

| | Wässriger Theil: | Aetherischer Theil: |
|-------------------------------|--|--|
| 5% ₀ Natronlauge: | Neurin. Glycerinphosphorsäure. Keine Fettsäuren. | Kein Neurin. Keine Glycerinphosphorsäure. Viel Fettsäuren. |
| 1% ₀ Natronlauge: | Neurin. Glycerinphosphorsäure. Keine Fettsäuren. | Kein Neurin. Keine Glycerinphosphorsäure. Viel Fettsäuren. |
| 1% ₀₀ Natronlauge: | Neurin. Glycerinphosphorsäure. Fettsäuren. | Neurin. Glycerinphosphorsäure. Fettsäuren. |

Der einzige sich ergebende Unterschied betrifft die Fettsäuren. Operirte ich mit alkalischer Lösung, so erhielt ich fast die ganze Menge der Fettsäuren in wässriger Lösung als Salze (Seifen); nur ein sehr geringer Theil findet sich im Aether gelöst vor, während bei der II. Operation die Seifen durch die schwach saure Lösung zersetzt und die frei gewordenen Fettsäuren vom Aether aufgenommen wurden. Die anderen Resultate beider Methoden sind identisch. Es ist bemerkenswerth, dass das Neurin bei Behandlung mit alkalischer Lösung in den wässrigen Theil der Flüssigkeiten übergeht, was sich wohl daraus erklären lässt, dass behufs beschleunigter Trennung in zwei Schichten, was in Folge der Seifenbildung nur äusserst schwierig vor sich geht, zu der ätherisch-wässrig-alkalischen Flüssigkeit etwas Alkohol hinzugefügt wurde.

Aus den erwähnten Versuchen geht hervor, dass Natronlauge selbst in sehr verdünnter Lösung (1 per Cent) sehr energisch und schnell auf das Lecithin unter völliger Zersetzung desselben einwirkt. Als Zersetzungsproducte werden Neurin, Glycerinphosphorsäure und Fettsäuren, respective deren Salze, erhalten. Eine noch schwächere Aetznatronlösung (1 pro Mille) zersetzt ebenfalls einen Theil des Lecithins vollständig, während der Rest intact bleibt. Durch wiederholtes Behandeln und längeres Einwirkenlassen erreicht man aber auch hier schliesslich völlige Zersetzung.

Die Ergebnisse, zu denen ich durch meine Untersuchungen gelangt bin, lassen sich wie folgt kurz zusammenfassen:

Das Lecithin ist nicht als salzartige Verbindung, in welcher das Neurin die Rolle der Base spielt, aufzufassen, sondern vielmehr als eine ätherartige, in der dieser Körper die Stelle des Alkohols vertritt. Dies ergibt sich aus der Einwirkung der Säure, wie der Basen auf dasselbe.

Da, wie ich nachgewiesen habe, die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Lecithin durchaus nicht glatt vor sich geht, so ähnelt dieselbe keineswegs der Zersetzung des Salzes

einer schwachen Säure durch eine viel stärkere, einer Zersetzung, welche bei den Bedingungen, unter denen ich operirt habe, viel rascher und vollständiger selbst mit sehr verdünnter Schwefelsäure hätte eintreten müssen. Diese langsame und unvollständige Einwirkung der Schwefelsäure ist im Gegentheil sehr bezeichnend für eine Hydratation. Die Säure reagirt anfangs unter Wasseranlagerung auf das Lecithin, wodurch Neurin und Distearinglycerinphosphorsäure entstehen; im weiteren Verlaufe dieser Einwirkung bilden sich freie Phosphorsäure, Glycerinphosphorsäure und Fettsäuren. Diese verschiedenen Reactionen gehen langsam und unvollständig von Statten; es bleiben in der That stets, wie oben bemerkt, kleine Quantitäten unzersetzter Distearinglycerin- und Glycerinphosphorsäure zurück.

Ein weiterer Beweis dafür, dass die Schwefelsäure wasseranlagernd auf das Lecithin wirkt, ist die Einwirkung überhitzten Wasserdampfes auf dasselbe. Wenn nach Diakonow¹⁾ Lecithin mit Wasser im Rohr auf 120° erhitzt wird, erhält man nach dem Erkalten 2 Schichten, deren obere ein Gemenge unzersetzten Lecithins und Fetts, wahrscheinlich freier Fettsäuren ist, während die klare wässrige stark sauer reagirende Lösung neben Neurin und Phosphorsäure auch kleine Mengen Glycerinphosphorsäure einschliesst. Diese Producte sind, was wohl zu bemerken ist, identisch mit denen, welche ich durch die nicht zu sehr in die Länge gezogene Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf das Lecithin erhalten habe, nämlich:

1. unzersetztes Lecithin,
2. Fett oder Fettsäuren,
3. Neurin,
4. kleine Mengen Glycerinphosphorsäure,
5. freie Phosphorsäure,
6. kleine Mengen einer organischen N-haltigen Substanz, wahrscheinlich Distearinglycerinphosphorsäure.

Diakonow erwähnt nicht, dass er diese letztere Substanz, welche sich wahrscheinlich in geringer Menge in dem

1) Med.-chem. Untersuchungen, Tübingen 1868, S. 405.

Gemisch von Lecithin und Fett, von dem er spricht, befand, gefunden habe.

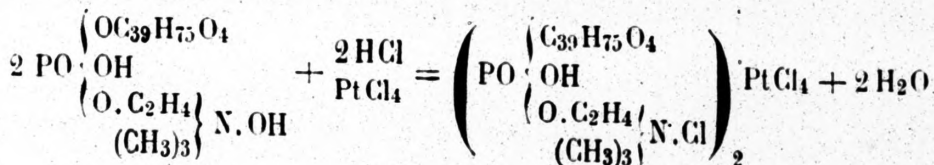
Der Verlauf der Einwirkung sehr verdünnter kalter Natronlauge auf das Lecithin ist ebenfalls ein Beweis dafür, dass dieser Körper keine salzartige Verbindung ist. Wenn das Lecithin wirklich ein Neurinsalz wäre, so müsste doch schon sehr verdünnte Natronlauge das Neurin frei machen, bevor sie dasselbe völlig zersetzt.

Nun habe ich aber gefunden, dass mit einer wässrigen Natronlauge von 1 pro Mille ein Theil des Lecithins bereits vollständig, der anfänglich intact gebliebene andere Theil aber durch weiteren Zusatz der Lauge (1 pro Mille) ebenso zersetzt wird.

Wie ich in der Einleitung bemerkt habe, stützt Diakonow seine Ansicht, dass das Lecithin ein Neurinsalz der Distearinglycerinphosphorsäure sei, auf 2 Thatsachen: erstens auf die Einwirkung des Barytwassers, welches das Lecithin in freies Neurin und Bariumsalze der Glycerinphosphorsäure und Phosphorsäure zerlegt; zweitens auf die Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf jenen Körper, welche, nach jenem Forscher, schnell reagiren und ihn unter Bildung von Neurinsulfat und freier Distearinglycerinphosphorsäure zersetzen soll. Ich will die beiden Punkte näher beleuchten. Was die Einwirkung des Barytwassers anlangt, so will ich nur bemerken, dass diese Reaction ebenso gut durch die Annahme, dass das Lecithin eine ätherartige Verbindung sei, erklärt wird; in Betreff der der Schwefelsäure aber habe ich den Nachweis geführt, dass diese Säure durchaus nicht schnell einwirkt, wie es der Fall sein müsste, wenn es sich um eine salzartige Verbindung des Neurins, wie Diakonow ja behauptet, handelte. Im Gegentheil weist die sehr langsame Einwirkung der Säure viel eher auf eine Hydratation hin; um so mehr, da neben kleinen Mengen Distearinglycerinphosphorsäure verhältnissmässig viel Phosphorsäure und freie Fettsäuren entstehen. Die Argumente Diakonow's halten diesen Thatsachen gegenüber nicht Stand.

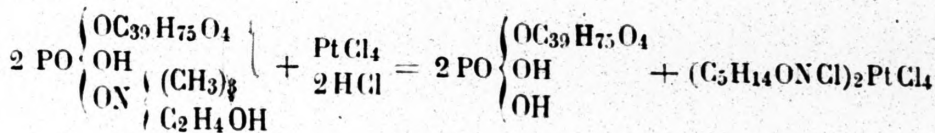
Die folgenden Betrachtungen mögen einen weiteren Beweis dafür liefern, dass das Lecithin nicht als salzartige Verbindung angesehen werden darf.

1. Eine alkoholische Lecithinlösung giebt, mit alkoholischer Platinchloridlösung versetzt, einen in Aether und Chloroform leicht löslichen Niederschlag, welcher nach Strecker unzersetztes Lecithin, und zwar zwei Moleküle HCl-Lecithin und 1 Molekül Platinchlorid, enthält:



Ogleich nachgewiesen worden ist, dass der mittelst Platinchlorid erhaltene Niederschlag nicht einheitlich ist, und unter andern stets etwas Neurinplatinchlorid enthält, so wirkt das Platinchlorid dennoch nicht so auf das Lecithin ein, wie es der Fall sein würde, wenn dies ein Salz des Neurins wäre.

2. Das distearinglycerinphosphorsaure Neurin, synthetisch von Hundeshagen¹⁾ dargestellt, giebt, in alkoholischer Lösung mit alkoholischem Platinchlorid versetzt, einen in Alkohol und Aether unlöslichen Niederschlag von Neurinplatinchlorid. Diese Reaction verläuft nach folgender Gleichung:



Zum Schlusse sei mir gestattet, die Hauptresultate meiner Untersuchungen zusammenzustellen.

1. Durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Lecithin entsteht freie Phosphorsäure; während verdünnte Alkalien Glycerinphosphorsäure liefern.
2. Lecithin wird durch verdünnte Säuren nur sehr langsam angegriffen.

¹⁾ Hundeshagen, Journal für pract. Chemie, 1883, Bd. 28, S. 219.

3. Es wird durch verdünnte Alkalien viel schneller und energischer zersetzt.
4. Es ist nicht als Salz der Distearinglycerinphosphorsäure, sondern als eine ätherartige Verbindung anzusehen.

Bei der Bearbeitung des Lecithins kann seiner leichten Zersetzbarkeit durch Alkalien halber hierauf nie Rücksicht genug genommen werden.

Zum Schlusse erfülle ich die angenehme Pflicht, Herrn Professor F. Hoppe-Seyler für die jederzeit mir bereitwilligst ertheilten Rathschläge im Verlauf dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank zu sagen.

Physiologisch-chemisches Institut Strassburg,
März 1888.